

PRODUCTION OF MICROCHEMICAL DEVICE

Publication number: JP2000246092 (A)

Publication date: 2000-09-12

Inventor(s): ANAZAWA TAKANORI; TERAMAE ATSUSHI

Applicant(s): KAWAMURA INST CHEM RES

Classification:

- international: **C12N15/09; B01J19/00; B01J19/12; C08F2/46; C12M1/00; G01N27/447; G01N30/60; G01N37/00; G01N30/60; C12N15/09; B01J19/00; B01J19/12; C08F2/46; C12M1/00; G01N27/447; G01N30/00; G01N37/00; G01N30/00; (IPC1-7): C12M1/00; C12N15/09; B01J19/12; B01J19/00; C08F2/46; G01N27/447; G01N30/60**

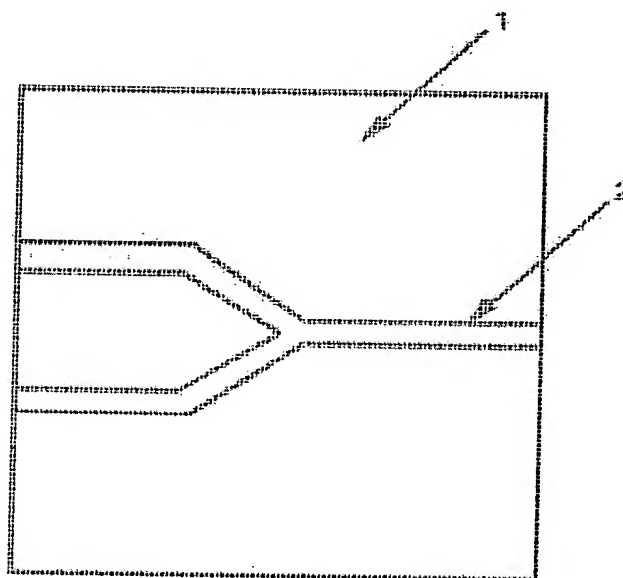
- European:

Application number: JP19990056437 19990304

Priority number(s): JP19990056437 19990304

Abstract of JP 2000246092 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To bond members having a recessed part on the surface and another member to form an integrated body which are completely contacted with each other, without a minute space being closed by an adhesive in the production of a microchemical device, in which a space to be a passage and others is formed, by bonding/integrating the members. **SOLUTION:** A surface in which the recessed part of a member 1 is formed is contacted with a member 2 through a composition containing an energy ray curable compound. After a part excluding the recessed part formed in the member 1 is irradiated with energy rays to cure the composition, and the uncured composition in a space formed between the recessed part of the member 1 and the member 2 is removed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-246092
(P2000-246092A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコード* (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| B 0 1 J 19/12 | | B 0 1 J 19/12 | E 4 B 0 2 4 |
| 19/00 | 3 2 1 | 19/00 | 3 2 1 4 B 0 2 9 |
| C 0 8 F 2/46 | | C 0 8 F 2/46 | 4 G 0 7 5 |
| G 0 1 N 27/447 | | G 0 1 N 30/60 | D 4 J 0 1 1 |
| 30/60 | | C 1 2 M 1/00 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-56437

(22) 出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所
千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 穴澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(72) 発明者 寺前 敦司

千葉県佐倉市大崎台1-28-1-A-310

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

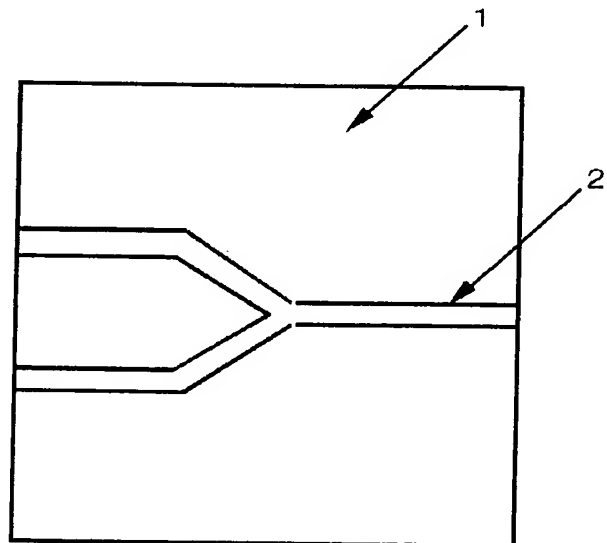
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロケミカルデバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に凹部を有する部材と他の部材を接着一体化させることにより、流路などとなる空間が形成されたマイクロケミカルデバイスを製造するに当たり、表面に凹部を有する部材と他の部材とをの間を完全に密着させた状態で接着し、しかも接着剤が微小な空間を閉塞することなく接着一体化させる方法を提供すること。

【解決手段】 部材 (A) の凹部が形成された面と部材 (B) をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物 (C) を介して接触させ、部材 (A) に形成された凹部を除く部分にエネルギー線を照射して組成物 (C) を硬化させた後、部材 (A) の凹部と部材 (B) との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物 (C) を除去することからなるマイクロケミカルデバイスの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に深さ1～3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)とを接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、

部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分にエネルギー線を照射して組成物(C)を硬化させた後、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去することを特徴とするマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項2】 凹部が、幅1～3000 μ mの溝状である請求項1記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項3】 エネルギー線硬化性化合物が、アクリロイル基又はマレイミド基を有するエネルギー線硬化性化合物である請求項1記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項4】 表面に深さ1～3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)を接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)とで形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分の一部にエネルギー線を照射して、組成物(C)を硬化させ、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化のエネルギー線硬化性組成物(C)を除去した後、凹部の周囲の未硬化部分にエネルギー線を照射して硬化させることを特徴とするマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項5】 凹部が、幅1～3000 μ mの溝状である請求項4記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項6】 エネルギー線硬化性化合物が、アクリロイル基又はマレイミド基を有するエネルギー線硬化性化合物である請求項4記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項7】 表面に深さ1～3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)を接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)とで形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させた後、凹部の組成物(C)を除去した後、エネルギー線を照射して、組成物(C)を硬化させることを特徴とするマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項8】 凹部が、幅1～3000 μ mの溝状であ

る請求項7記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【請求項9】 エネルギー線硬化性化合物が、アクリロイル基又はマレイミド基を有するエネルギー線硬化性化合物である請求項7記載のマイクロケミカルデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小なケミカルデバイス、即ち、部材中に微小な流路、反応管、反応槽、電気泳動カラム、クロマトカラム、膜分離機構などの構造が形成された、化学、生化学、物理化学用などの微小反応デバイス(マイクロ・リアクター)や、集積型DNA分析デバイス、微小電気泳動デバイス、微小クロマトグラフィーデバイス、微小膜分離デバイス、微小濃縮デバイスなどの微小分析デバイスの製造方法に関し、更に詳しくは、表面に溝状その他の形状の凹部を有する部材と他の部材をエネルギー線硬化性樹脂を用いて接着一体化することにより形成された、キャピラリー状その他の形状の空間を有する微小なケミカルデバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン、石英、ガラス、ポリマーなどの基板に、エッチング法などにより凹部を形成して、液体流路や分離用ゲルチャンネルとするマイクロケミカルデバイスが知られており(例えば、アール・エム・マコーミック等、「アナリティカル・ケミストリー」、第2626頁、第69巻、1997年)、操作中の液体の蒸発防止、加圧による液体の輸送などを目的として、ガラス板などのカバーをネジ止めなどにより表面に密着させて使用することが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、基板とカバーとの間を完全に密着させることはかなり困難であり、流路から基板とカバーとの間への液体の漏洩が生じがちであった。

【0004】一方、これらの両部材を、接着剤を用いて接着すると、基板に形成された凹部とカバーとで形成される空間に接着剤が入り込み、該空間を閉塞しがちであり、微小な空間を形成することが困難であった。空間が細いキャピラリー状である場合には、その形成が特に困難であった。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、二つ以上の部材の間に微小な空間を形成する方法であって、そのような微小な空間を閉塞することなく、二つ以上の部材を接着一体化させる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、接着剤としてエネルギー線硬化性化合物を含有するエネルギー線硬

化性組成物を使用し、表面に凹部を有する部材と他の部材を、エネルギー線硬化性組成物を挟んで接触させ、凹部を除く部分にエネルギー線照射して照射部分のエネルギー線硬化性組成物を硬化させた後、凹部と他の部材とで形成され空間内の未硬化のエネルギー線硬化性組成物を除去する方法により、あるいは、表面に凹部を有する部材とこれに接着する他の部材をエネルギー線硬化性組成物を挟持して接触させた状態で、該凹部以外の部分の一部にエネルギー線を照射するか、又は照射せずに、該凹部と他の部材とで形成された空間中のエネルギー線硬化性組成物を除去した後、エネルギー線を照射して硬化させる方法により、凹部と他の部材とで形成された微小な空間を閉塞することなく接着できること、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(I) 表面に深さ1〜3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)とを接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分にエネルギー線を照射して組成物(C)を硬化させた後、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去することからなるマイクロケミカルデバイスの製造方法(以下、本発明の第1の製造方法という。)を提供する。

【0008】また、本発明は上記課題を解決するために、(II) 表面に深さ1〜3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)を接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)とで形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分の一部にエネルギー線を照射して、組成物(C)を硬化させ、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化のエネルギー線硬化性組成物(C)を除去した後、凹部の周囲の未硬化部分にエネルギー線を照射して硬化させることからなるマイクロケミカルデバイスの製造方法(以下、本発明の第2の製造方法という。)を提供する。

【0009】さらに、本発明は上記課題を解決するために、(III) 表面に深さ1〜3000 μ mの凹部を有する部材(A)と、他の部材(B)を接着することにより部材(A)の凹部と部材(B)とで形成された空間を有するマイクロケミカルデバイスの製造方法であって、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させた後、凹部の組成物(C)を除去した後、エネルギー

線を照射して、組成物(C)を硬化させることからなるマイクロケミカルデバイスの製造方法(以下、本発明の第2の製造方法という。)を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法で用いられる部材(A)は、本発明で得られるマイクロケミカルデバイスに使用する液体に対して不透透性であって、表面に、微小ケミカルデバイスの空間となる凹部を有するものである。凹部は、それ自体が部材(A)の端、即ち作製されるマイクロケミカルデバイス外へ連絡していても良いが、マイクロケミカルデバイス外へ連絡していなくても良い。凹部の深さは1 μ m以上であり、5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上であることがさらに好ましい。これより浅い凹部を有するマイクロケミカルデバイスは製造が困難となる。凹部の深さは3000 μ m以下であり、500 μ m以下が好ましく、100 μ m以下であることがさらに好ましい。これより深いと本発明の効果が減じる。

【0011】部材(A)の凹部の平面形状は任意であるが、最も狭い部分の幅(あるいは直径)が1 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上がさらに好ましく、10 μ m以上であることがさらに好ましい。これより狭いと、製造が困難となる。凹部の最も狭い部分の幅(あるいは直径)は3000 μ m以下であることが好ましく、500 μ m以下が好ましく、100 μ m以下であることがさらに好ましい。これより幅が広いと、本発明の効果が減じる。凹部の平面形状が溝状である場合に、特に本発明の効果が発揮できる。溝の幅については、凹部の最も狭い部分の幅についての記述と同様であり、溝の深さについては、凹部の深さに関する記述と同様である。また、凹部(溝を含む)の断面形状も、方形、台形、半円形など任意である。

【0012】部材(A)の表面あるいは内部に、凹部に接続して他の構造、例えば、部材外部との接続口、反応槽、流速計測部、弁、バルブ、ゲルが充填された溝、分離膜、などが形成されていても良い。

【0013】部材(A)の形状は特に限定する必要はなく、用途目的に応じた形状を採りうる。例えば、シート状(フィルム、リボンを含む)、板状、塗膜状、棒状、チューブ状、その他複雑な形状の成型物などであり得るが、成形し易く、エネルギー線を照射し易いといった面から、接着すべき面が平面状の形状であること、特にシート状又は板状であることが好ましい。部材(A)は支持体上に形成されたものであってもよい。この場合の支持体の素材は任意であり、例えば、ポリマー、ガラス、セラミック、金属、半導体などであって良い。支持体の形状も任意であり、例えば、板状物、シート状物、塗膜、棒状物、紙、布、不織布、多孔質体、射出成型品等であって良い。複数のマイクロケミカルデバイスを1つの部材(A)上に形成することも可能であるし、製造

後、これらを切断して複数のマイクロケミカルデバイスとすることも可能である。

【0014】部材(A)の素材は、本発明で使用するエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)で接着可能なものであれば特に制約はないが、後述の部材

(B)が本発明で使用するエネルギー線を透過させないものである場合には、本発明で使用するエネルギー線を透過させるものである必要がある。部材(A)の素材として使用可能なものとして、例えば、ポリマー、ガラス、石英の如き結晶、セラミック、シリコンの如き半導体、金属などが挙げられるが、これらの中でも、易成形性、高生産性、低価格などの点からポリマーが特に好ましい。

【0015】部材(A)に使用できるポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン/マレイン酸共重合体、ポリスチレン/アクリロニトリル共重合体の如きスチレン系ポリマー；ポリスルホン、ポリエーテルスルホンの如きポリスルホン系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルの如き(メタ)アクリル系ポリマー；ポリマレイミド系ポリマー；ビスフェノールA系ポリカーボネート、ビスフェノールF系ポリカーボネート、ビスフェノールZ系ポリカーボネートの如きポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1の如きポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き塩素含有ポリマー；酢酸セルロース、メチルセルロースの如きセルロース系ポリマー；ポリウレタン系ポリマー；ポリアミド系ポリマー；ポリイミド系ポリマー；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイドの如きポリエーテル系又はポリチオエーテル系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトンの如きポリエーテルケトン系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、の如きポリエステル系ポリマー；エポキシ樹脂；ウレア樹脂；フェノール樹脂等を挙げられる。これらの中でも、接着性が良好な点などから、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリエステル系ポリマーが好ましい。

【0016】部材(A)に使用するポリマーは、単独重合体であっても、共重合体であっても良く、また、熱可塑性ポリマーであっても、熱硬化性ポリマーであっても良い。生産性の面から、部材(A)に使用するポリマーは、熱可塑性ポリマー又はエネルギー線硬化性の架橋重合体であることが好ましい。また、部材(A)は、ポリマーブレンドやポリマーアロイで構成されていても良いし、積層体その他の複合体であっても良い。さらに、部材(A)は、改質剤、着色剤、充填材、強化材などの添加物を含有しても良い。

【0017】部材(A)に含有させることができる改質

剤としては、例えば、シリコンオイルやフッ素置換炭化水素などの疎水化剤(撥水剤)；水溶性ポリマー、界面活性剤、シリカゲルなどの無機粉末、などの親水化剤が挙げられる。

【0018】部材(A)に含有させることができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光性の染料や顔料、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0019】部材(A)に含有させることができる強化材としては、例えば、クレイなどの無機粉末、有機や無機の繊維が挙げられる。

【0020】部材(A)が接着性の低い素材、例えば、ポリオレフィン、フッ素系ポリマー、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン等の場合には、部材(A)の接着面の表面処理やプライマーの使用により、接着性を向上させることが好ましい。

【0021】また、本発明のマイクロケミカルデバイスの使用に当たって、接着性を向上させる目的や、タンパク質などの溶質のデバイス表面への吸着を抑制する目的で、部材(A)の溝の表面を親水化することも好ましい。親水化処理は溝の表面に限定されず、その他の部分も処理されてよい。

【0022】本発明で使用する部材(B)は、使用する液体に対して不透過性であって、部材(A)の溝が形成された面に接着し、部材(A)の凹部と部材(B)でもって空間を形成可能なものであれば、その形状、素材、構造、表面状態などは任意である。これらについては、その表面に凹部が形成されている必要が無いこと以外、部材(A)の場合と同様である。部材(B)は表面に凹部が形成されている必要はないが、凹部や凹部以外の構造が形成されていても良い。部材(B)は、部材(A)が本発明で使用するエネルギー線を透過させないものである場合には、本発明で使用するエネルギー線を透過させるものである必要がある。

【0023】本発明に使用するエネルギー線硬化性化合物は、硬化して部材(A)と部材(B)を接着できるものであれば、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等任意のものであってよい。エネルギー線硬化性化合物は、重合開始剤の非存在下で重合するものに限らず、重合開始剤の存在下でのみエネルギー線により重合するものも使用することができる。

【0024】そのようなエネルギー線硬化性化合物としては、重合性の炭素-炭素二重結合を有する物が好ましく、中でも、反応性の高い(メタ)アクリル系化合物やビニルエーテル類、また光重合開始剤の不存在下でも硬化するマレイミド系化合物が好ましい。エネルギー線硬化性化合物としては、十分に硬化し接着可能なものであれば、単官能のモノマー及び/又はオリゴマーであっても良いが、高い接着強度を得るためには架橋重合性化合物、例えば、多官能のモノマー及び/又はオリゴマーであることが好ましい。

【0025】エネルギー線硬化性化合物として使用できる(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン、ヒドロキシジビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ビス(アクロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート、の如き3官能モノマー；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートの如き4官能モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの如き6官能モノマー；2-イソシアネートエチルメタクリレートの如き他の架橋性官能基を有する単官能モノマー、などが挙げられる。

【0026】また、エネルギー線硬化性化合物として、重合性オリゴマー(プレポリマーとも呼ばれる)を用いることもでき、例えば、重量平均分子量が500~50000のものが挙げられる。そのような重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0027】マレイミド系のエネルギー線硬化性化合物としては、例えば、4, 4'-メチレンビス(N-フェニルマレイミド)、2, 3-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)マレイミド、1, 2-ビスマレイミドエタン、1, 6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンジマレイミド、m-トリレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-ジフェニルメタンジマレイミド、N, N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、N, N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、1, 4-ビス(マレイミドエチル)-1, 4-ジアゾニアビシクロ-[2, 2, 2]オクタンジクロリド、4, 4'-イソプロピリデンジフェニル=ジシアナート・N, N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミドの如き2官能マレイミド；N-(9-アクリジニル)マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性官能基とを有するマレイミド、などが挙げられる。マレイミド系のモノマーは、ビニルモノマー、ビニルエーテル類、アクリル系モノマー等の重合性

炭素・炭素二重結合を有する化合物と共重合させることもできる。

【0028】組成物(C)は、エネルギー線硬化性化合物を必須成分として含有するものであり、単独のエネルギー線硬化性化合物で構成されいてもよいが、複数種のエネルギー線硬化性化合物の混合物であり得る。例えば、エネルギー線硬化性化合物の硬化物に十分な硬度を付与するためには、組成物(C)は多官能のモノマー及び/又はオリゴマーを含有することが好ましいが、その他に、組成物(C)の粘度調節、接着性の向上、硬化物の柔軟性の付与などの目的で、単官能のモノマー及び/又はオリゴマーを混合することも可能である。

【0029】組成物(C)に混合使用できる単官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレノキサイド変性フタル酸アクリレート、w-カルゴキシアプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイソキシプロピルヘキサヒドロハイドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、スルホン酸-2-メチルプロパン-2-アクリルアミド、燐酸エステル基含有(メタ)アクリレート、スルホン酸エステル基含有(メタ)アクリレート、シラン基含有(メタ)アクリレート、((ジ)アルキル)アミノ基含有(メタ)アクリレート、4級((ジ)アルキル)アンモニウム基含有(メタ)アクリレート、(N-アルキル)アクリルアミド、(N, N-ジアルキル)アクリルアミド、アクロイルモリホリン、などが挙げられる。

【0030】組成物(C)に混合使用できる単官能マレイミド系モノマーとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミドの如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェ

ニル) マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル) マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル) マレイミド; N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2, 3-ジクロロマレイミドの如きハロゲン有するマレイミド; ヒドロキシフェニルマレイミドの如き水酸基有するマレイミド; N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル) マレイミドの如きカルボキシ基有するマレイミド; N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基有するマレイミド; N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル] マレイミドの如きアミノ基有するマレイミド; N-(1-ピレニル) マレイミドの如き多環芳香族マレイミド; N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル) マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル) マレイミドの如き複素環有するマレイミド、などが挙げられる。

【0031】組成物(C)の粘度の好適な値は、形成する空間の大きさに依存し、空間が微小である場合ほど低粘度とすることが好ましい。例えば、10 μ mオーダー以下の幅(あるいは直径)の空間を形成する場合には約1000mPa \cdot s以下であることが好ましい。そのために、上記単官能モノマーを混合することが好ましい。組成物(C)の粘度が過大であると、未硬化の該組成物の除去に時間を要する傾向にあるので、好ましくない。

【0032】組成物(C)には、必要に応じて、光重合開始剤、溶剤、増粘剤、改質剤、着色剤、などのその他の成分を混合して使用することができる。

【0033】組成物(C)に必要に応じて使用することができる光重合開始剤は、本発明で使用するエネルギー線に対して活性であり、エネルギー線硬化性化合物を重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。そのような光重合開始剤としては、例えば、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類; ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類; ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類; ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類; N-アジドスルホンフェニルマレイミドの如きアジドなどが挙げられる。また、マレイミド系化合物の如き重合性光重合開始剤を挙げることができる。

【0034】重合性光重合開始剤は、例えば、エネルギー

線硬化性化合物として例示した多官能マレイミドの如き多官能モノマーの他、組成物(C)に混合使用できる単官能マレイミド系モノマーとして例示したような単官能モノマーであっても良い。

【0035】組成物(C)に光重合開始剤を混合使用する場合の使用量は、非重合性光重合開始剤の場合、0.005~20重量%の範囲が好ましく、0.01~2重量%の範囲が特に好ましい。

【0036】組成物(C)に必要なに応じて混合使用することができる増粘剤としては、例えば、エネルギー線硬化性化合物に可溶でゲルに不溶なリニアポリマーが挙げられる。

【0037】組成物(C)に必要なに応じて混合使用することができる改質剤としては、例えば、撈水剤として機能するシリコンオイルやフッ素置換炭化水素などが挙げられる。

【0038】組成物(C)に必要なに応じて混合含有することができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光色素が挙げられる。

【0039】本発明の第1の製造方法は、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)を組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分にエネルギー線を照射してエネルギー線硬化性化合物を硬化させた後、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去することによって、部材(A)と部材(B)とを接着させるとともに、2つの部材の間に空間を形成する方法である。

【0040】部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)とを組成物(C)を介して接触させる方法は任意である。例えば、部材(A)及び/又は部材(B)に組成物(C)を塗布して重ねる方法や、部材(A)又は部材(B)上に組成物(C)を置いて重ねることにより、組成物(C)を部材(A)と部材(B)の間に押し広げる方法、両面に組成物(C)を塗布したシート状部材を部材(A)と部材(B)の間に挟んで重ねる方法、などを採用することができる。

【0041】部材(A)及び/又は部材(B)にエネルギー線硬化性化合物を塗布する場合には、該部材の上に塗布できる任意の塗布方法を用いることができ、例えば、スピンコート法、ローラーコート法、流延法、ディッピング法、スプレー法、バーコーターを用いる方法、X-Yアプリータによる方法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、グラビア印刷法、などの方法を採用することができる。塗布部位は、任意であり、部材(A)と部材(B)とが接触する面全体であっても、部分的であっても良いが、接着後形成されるキャピラリーの周囲を囲む部位であることが好ましい。この時、部材(A)の凹部や、各部材が接触する面以外の面に塗布されてもかまわない。塗布厚みも任意である。部分的に塗布する場合、

例えば、部材(A)の凹部に対面する位置を避けて部材(B)に塗布する場合には、X-Yアプリーケーターを用いる方法や各種印刷法などにより実施することができる。

【0042】部材(A)と部材(B)は、組成物(C)を挟持した状態で接触させる。組成物(C)が挟持される部位は、部材(A)と部材(B)とが接触する面全体であっても、該接触面中の一部分であっても良いが、接着後に形成されるキャピラリーの周囲を囲む部位であることが好ましい。部材(A)と部材(B)を組成物(C)を挟持した状態で接触させるにあたり、エネルギー線硬化性化合物が部材(A)の凹部に入り込んでも良い。部材(A)と部材(B)との間に挟持される組成物(C)の厚みは任意であるが、接着後に部材(A)の凹部と部材(B)とで形成される空間の寸法を一定にする点から、300 μ m以下であることが好ましく、100 μ m以下であることが更に好ましい。勿論、部材(A)と部材(B)を組成物(C)を挟持した状態で接触させるにあたり、第3の部材も同時に組成物(C)を挟持した状態で接触させても良い。

【0043】組成物(C)を挟持した部材(A)と部材(B)は、部材(A)及び／又は部材(B)の外部から、凹部以外の部分にエネルギー線を照射して、組成物(C)を硬化させる。硬化に用いるエネルギー線としては、エネルギー線硬化性化合物を硬化させることが可能なものであり、かつ、部材(A)及び／又は部材(B)を透過するものである。このようなエネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線などの光線；エックス線、ガンマ線等の電離放射線；電子線、イオンビーム、ベータ線、重粒子線等の粒子線が挙げられるが、取り扱い性や硬化速度の面から紫外線及び可視光が好ましく、紫外線が特に好ましい。

【0044】凹部以外の部分にエネルギー線を照射する方は任意であり、例えば、凹部をフォトマスクングしてエネルギー線を照射する方法や、レーザー光線ビームなどを走査する方法を採ることができる。フォトマスクング法の場合、部分的な複数回の照射に分けることも可能である。

【0045】硬化速度を速め、硬化を完全に行なう目的で、エネルギー線の照射を低酸素濃度雰囲気で行なうことが好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、窒素気流中、二酸化炭素気流中、アルゴン気流中、真空又は減圧雰囲気が好ましい。

【0046】エネルギー線照射により組成物(C)を硬化させた後、部材(A)の凹部と部材(B)とで形成された空間中の未硬化の組成物(C)を、該空間の外部への開口部から除去する。該空間が部材(A)の端、即ちマイクロケミカルデバイス外に開口していない場合には、部材(A)及び／又は部材(B)の、空間に連絡する位置に孔を穿つなどの方法により、開口部を形成す

ることができる。開口部は空間の両端であることが好ましい。未硬化の組成物(C)を除去する方法は任意であり、例えば、吸引、流体による押し出し、栓状物による押し出し、組成物(C)を溶解する溶剤による洗浄、超音波洗浄などが適用できる。押し出しに使用できる流体は、気体、液体、超臨界流体などであり得る。押し出しに使用できる液体は、未硬化の組成物(C)を溶解させないものであって良い。溶剤洗浄は溶剤の流通、溶剤存在下での振とうや超音波照射が利用できる。上記の方法を同時又は逐次行っても良い。例えば、吸引と押し出しを同時に行っても良いし、溶剤で押し出すことで、押し出しと洗浄を兼ねても良い。これらの中で、吸引及び／又は気体による押し出しの後、溶剤による洗浄を行うことが好ましい。

【0047】未硬化の組成物(C)を除去した後、再度エネルギー線を照射して、組成物(C)の硬化部と未硬化部の境界部の硬化を完全にすることも好ましい。

【0048】本発明の第2の製造方法は、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)をエネルギー線硬化性化合物を含有する組成物(C)を介して接触させ、部材(A)に形成された凹部を除く部分の一部にエネルギー線を照射して、エネルギー線硬化性化合物を硬化させ、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去した後、凹部の周囲の未硬化部分にエネルギー線を照射して硬化させることによって、部材(A)と部材(B)とを接着させるとともに、2つの部材の間に空間を形成する方法である。

【0049】即ち、本発明の第2の製造方法は、部材(A)と部材(B)をまず部分的に接着して各部材の相互位置を固定し、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去した後、部材(A)の凹部以外の表面と部材(B)との間に挟持された未硬化部分にエネルギー線を照射して硬化させる方法である。

【0050】部材(A)と部材(B)との間に挟持される組成物(C)の厚みは、薄いことが好ましい。この厚みを凹部の深さに比べて十分に薄くすることで、挟持された組成物(C)を残し、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する組成物(C)のみを選択的に除去することができる。挟持される組成物(C)の厚みは100 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以下であることが更に好ましい。この厚みがこれよりも厚いと、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する未硬化の組成物(C)を除去する際に、該空間以外の部分の未硬化の組成物(C)も除去されがちとなるので、好ましくない。

【0051】部材(A)に形成された凹部を除く部分の一部に対するエネルギー線照射は、部材(A)と部材

(B)を部分的に接着して各部材の相互位置を固定することにある。従って、この目的を達成できるものであれば、照射部位、形状、面積などは任意であり、例えば、スポットであり得る。

【0052】組成物(C)の除去方法は、本発明の第1の製造方法と同様の方法が使用できるが、例えば、洗浄時間などを最適化することにより、挟持された組成物(C)を残し、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間中に存在する組成物(C)のみを選択的に除去することができる。洗浄時間などの最適条件は、用いる系での簡単な実験によって求めることができる。

【0053】未硬化の組成物(C)を除去した後のエネルギー線の照射は未硬化部分のみの照射である必要はなく、部材全体への照射であって良い。

【0054】これ以外について、例えば、部材(A)、部材(B)、組成物(C)、エネルギー線、塗布方法、などに関しては、本発明の第1の製造方法の場合と同様である。

【0055】本発明の第2の製造方法は、本発明の第1の製造方法と比べて、エネルギー線照射のパターニング精度が低くても良いため、製造が容易となる利点がある。

【0056】本発明の第3の製造方法は、部材(A)の凹部が形成された面と部材(B)を組成物(C)を介して接触させた状態で、凹部の組成物(C)を除去し、エネルギー線を照射して組成物(C)を硬化させることによって、部材(A)と部材(B)とを接着させるとともに、2つの部材の間に空間を形成する方法である。

【0057】即ち、本発明の第3の製造方法は、部材(A)と部材(B)間に組成物(C)を介して接触させ、クランプなどで部材間の相互位置を固定した状態で、部材(A)の凹部と部材(B)との間に形成された空間に存在する組成物(C)を除去し、その後、部材(A)の凹部以外の表面と部材(B)との間に挟持された未硬化の組成物(C)にエネルギー線を照射して硬化させる方法である。

【0058】部材(A)と部材(B)との間に挟持される組成物(C)の厚みについては、本発明の第2の製造方法の場合と同様である。

【0059】また、組成物(C)の除去についても本発明の第2の製造方法と同様である。

【0060】組成物(C)を除去した後のエネルギー線の照射は、組成物(C)が存在する部分のみの照射である必要はなく、部材全体への照射であって良いこと以外は、本発明の第1の製造方法と同様である。

【0061】これ以外について、例えば、部材(A)、部材(B)、組成物(C)、エネルギー線、塗布方法、などに関しては、本発明の第1の製造方法の場合と同様である。

【0062】本発明の第3の製造方法は、本発明の第1

の製造方法と比べて、エネルギー線照射がパターニング照射の必要がなく、全面照射でよいため、製造が容易であるという利点を有する。

【0063】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、各々「重量部」及び「重量%」を表わす。

【0064】＜実施例1＞

〔部材(A)の作製〕アクリル樹脂(旭化成工業株式会社製の「デルベット670N」)製の厚さ3mmの平板の表面上に、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドHDDA」)100部及び紫外線重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュアー184」)0.02部からなる混合物を25μmのバーコーターを用いて塗布し、次いで、図1に示した形状の凹部(2)となる部分に照射される紫外線を遮断するフォトマスクを介して、ウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用いて、窒素雰囲気中で10mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。紫外線照射後、エタノールにて未硬化物を洗浄除去した後、アクリル樹脂板を2.5cm×2.5cmに切断して、図1に示した形状の幅25μm×深さ26μmの溝状の凹部(2)が形成された部材(A)〔A-1〕

(1)を作製した。

【0065】〔部材(B)の作製〕部材(A)で使ったと同じアクリル樹脂の平板を切断して、2.5cm×2.5cm×3mmの板状の部材(B)〔B-1〕を得た。

【0066】〔組成物(C)の調製〕グリセロールアクリレートメタクリレート(新中村化学株式会社製の「NKエステル701A」)100部及び紫外線重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュアー184」)0.02部からなる組成物(C)〔C-1〕を調製した。

【0067】〔接着〕部材(A)〔A-1〕(1)の凹部(2)が形成された面に、窒素ガス雰囲気中にて、ピベットにて組成物(C)〔C-1〕約0.1cm³を置き、その上に、部材(B)〔B-1〕(3)を接触させて、凹部(2)の上を避けてクランプにて約100kNの力で挟み、周囲へ押し出された組成物(C)〔C-1〕をワ紙にてぬぐい取った。クランプで挟んだ時点から約30秒後から10秒間、ウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用い、図1の凹部(2)の部分にフォトマスクングして、10mW/cm²の紫外線を照射し、凹部(2)以外の部分の組成物(C)〔C-1〕を硬化させて、部材(A)〔A-1〕(1)と部材(B)〔B-1〕(3)を接着した。

【0068】〔未硬化の組成物(C)の除去〕図2に示

した空間の開口部(4)から常圧のエタノールを導入しつつ、他方の開口部(図示せず)から吸引することにより、部材(A)〔A-1〕(1)の凹部(2)と部材(B)〔B-1〕(3)との間に形成された空間に充填されている未硬化の組成物(C)を排除すると同時に、エタノールにて該空間に残存している組成物(C)を洗浄除去して、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-1〕を得た。

【0069】〔漏洩試験〕得られたマイクロケミカルデバイス〔D-1〕の開口部(4)からマラカイトグリーン(和光純薬株式会社製)にて着色した水を0.1 MPaの水圧で導入し、他方の開口部(図示せず)を閉じた状態で、1時間静置する試験を行った結果、キャピラリー部から部材(A)〔A-1〕(1)と部材(B)〔B-1〕(3)の間隙への水の漏洩や、部材(A)〔A-1〕(1)と部材(B)〔B-1〕(3)の剥離は認められなかった。

【0070】〔断面観察〕マイクロケミカルデバイス〔D-1〕を液体窒素温度で破断し、接着部の組成物(C)の硬化物の厚みを測定したところ、約7 μmであった。

【0071】＜実施例2＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例1において、①凹部(2)の部分をフォトマスキングして紫外線を照射する方法に代えて、部材(A)の四隅から中心に向かって3mm内側に入った位置を中心にして、直径5mmの4つの点の部分(図示せず)にのみ紫外線照射したこと、②紫外線照射後、クランプをはずし、実施例1と同様に部材(A)〔A-1〕(1)の凹部と部材(B)〔B-1〕(3)との間に形成された空間に充填されている未硬化の組成物(C)を除去したこと、及び、③該除去後に積層された部材の全体に、窒素雰囲気中で同じ強度の紫外線を20秒間照射したこと、以外は、実施例1と同様に、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-2〕を作製した。

【0072】〔漏洩試験〕実施例2で得たマイクロケミカルデバイス〔D-2〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0073】〔断面観察〕実施例2で得たマイクロケミカルデバイス〔D-2〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0074】＜実施例3＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例1において、①紫外線を照射する前に、クランプで固定した状態で、実施例1と同様に部材(A)〔A-1〕(1)の凹部(2)と部材(B)〔B-1〕(3)との間に形成された空間に充填されている未硬化の組成物(C)を除去したこと、及び②該除去後に、窒素雰囲気中で、3

kwメタルハライドランプ2本を用いて、クランプで固定された部材の表裏両側からそれぞれ60 mW/cm²の紫外線を10秒間同時に照射したこと、以外は実施例1と同様に、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-3〕を作製した。

【0075】〔漏洩試験〕実施例3で得たマイクロケミカルデバイス〔D-3〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0076】〔断面観察〕実施例3で得たマイクロケミカルデバイス〔D-3〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0077】＜実施例4＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例1において、組成物(C)〔C-1〕に代えて、グリセロールアクリレートメタクリレート(新中村化学株式会社製の「NKエステル701A」)50部及びN-シクロヘキシルマレイミド(東京化成株式会社製)50部からなる組成物(C)〔C-4〕を用いた以外は、実施例1と同様に、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-5〕を作製した。

【0078】〔漏洩試験〕実施例4で得たマイクロケミカルデバイス〔D-4〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0079】〔断面観察〕実施例4で得たマイクロケミカルデバイス〔D-4〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0080】＜実施例5＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例2において、組成物(C)〔C-1〕に代えて、実施例4で用いた組成物(C)〔C-4〕を用いた以外は、実施例2と同様に、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-5〕を作製した。

【0081】〔漏洩試験〕実施例5で得たマイクロケミカルデバイス〔D-5〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0082】〔断面観察〕実施例5で得たマイクロケミカルデバイス〔D-5〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0083】＜実施例6＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例3において、組成物(C)〔C-1〕に代えて、実施例4で用いた組成物(C)〔C-4〕を用いた以外は、実施例3と同様に、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-6〕を作製した。

【0084】〔漏洩試験〕実施例6で得たマイクロケミカルデバイス〔D-6〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0085】〔断面観察〕実施例6で得たマイクロケミカルデバイス〔D-6〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0086】＜実施例7＞

〔マイクロケミカルデバイスの作製〕実施例1において、部材（B）の素材として、アクリル樹脂に代えて、ポリスチレン（大日本インキ化学工業株式会社製の「ディックスチレン XC-520」）を使用した以外は、実施例1と同様にして、図2に示した形状のマイクロケミカルデバイス〔D-7〕を作製した。

【0087】〔漏洩試験〕実施例7で得たマイクロケミカルデバイス〔D-7〕について、実施例1と同様の漏洩試験を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0088】〔断面観察〕実施例7で得たマイクロケミカルデバイス〔D-7〕について、実施例1と同様の断面観察を行なって評価したところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0089】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、凹部が形成された部材と他の部材との間を完全に密着させることが可能なため、両部材間に形成された空間から両部材間への液体の漏洩が生じないマイクロケミカルデバイスを製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、凹部が形成された部材と他の部材との間に形成された空間が接着剤で閉塞されることなく、部材間に微小な、あるいは細い空間を有するマイクロケミカルデバイスを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した部材（A）を表面に直角な方向から見た平面図である。

【符号の説明】

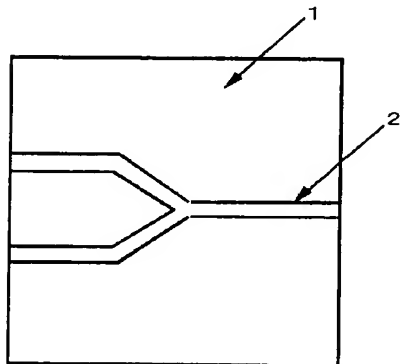
- 1 部材（A）
- 2 凹部

【図2】実施例で作製したマイクロケミカルデバイスの俯瞰図である。

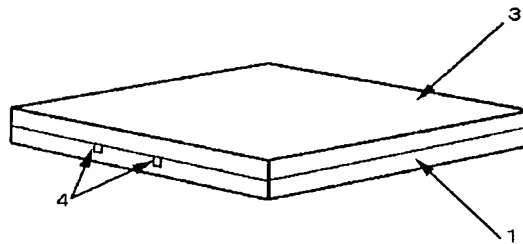
【符号の説明】

- 1 部材（A）
- 3 部材（B）
- 4 空間の開口部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// C 1 2 M 1/00

C 1 2 N 15/09

識別記号

F I

G 0 1 N 27/26

C 1 2 N 15/00

ターミナル (参考)

3 1 5 K

3 3 1 E

A

Fターム(参考) 4B024 AA11 AA19 AA20 CA01 HA11
4B029 AA23 BB20
4G075 AA39 CA32 CA33 EE03 EE12
FA05 FB02 FB04 FB06 FB11
FB12 FC13
4J011 QA08 QA12 QA13 QA15 QA17
QA19 QA22 QA23 QA39 QA45
QB04 QB15 QB16 QB20 QB24
SA01 SA21 SA31 SA51 SA64
UA01 UA03 UA04 UA06 VA05
WA06